УДК 552.57: 551.464.679

ФОРМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТОРИЯ В УГЛЯХ

С.И. Арбузов, А.В. Волостнов

Томский политехнический университет E-mail: siarbuzov@mail.ru

Изучены формы нахождения тория в торфах, в бурых и каменных углях Сибири. Методом нейтронно-активационного анализа изучено распределение Th во фракциях группового состава торфа и бурого угля, выполнены балансовые расчеты. Установлено, что в торфе и буром угле 50...78 % металла сосредоточено в гуминовых кислотах. В каменных углях низкой степени углефикации (марка Д) значительное количество тория содержится в остаточных гуминовых веществах. Изучено содержания Th во фракциях угля разной плотности. Определено, что в углях разных марок и разной зольности от 10 до 93 % Th содержится во фракции <1,6 г/см³. Ступенчатая деминерализация каменного угля концентрированными кислотами (HCl и HF) приводит к накоплению основной массы тория в остаточном угле. Данные корреляционного анализа и электронной микроскопии позволяют заключить, что основной минеральной формой нахождения тория в зрелых каменных углях являются редкоземельные фосфаты.

Введение

Геохимия тория в углях изучена слабо вследствие низкого его содержания и отсутствия спроса на этот элемент в промышленности. Аномально высокие концентрации тория в углях редки. Вместе с тем, проведенные в последние годы исследования показали, что при сжигании углей на ТЭС значительная доля металла выносится с дымовыми газами в атмосферу и может оказывать существенное влияние на окружающую среду [1, 2]. Установлено, что его концентрация в дымовых газах зависит от термохимической устойчивости органических и минеральных компонентов угля - носителей тория. Вместе с тем формы его нахождения в углях почти не изучены. В соответствии с общими представлениями о геохимии тория в зоне гипергенеза, подтвержденными в некоторых случаях и экспериментальными данными, укоренилось представление о минеральной форме нахождения тория в углях. По одним данным основным его носителем и концентратором в углях может быть монацит [3], по другим – силикаты и алюмосиликаты [1, 4]. В то же время, имеются сведения, позволяющие предполагать возможность концентрирования значительного количества тория и в органическом веществе [1, 5, 6].

В связи со слабой изученностью и большой научной и практической значимостью этого вопроса, нами выполнены комплексные исследования распределения тория между компонентами органического и минерального вещества в торфах, бурых и каменных углях Центральной Сибири.

Методика исследований

Формы нахождения тория в торфах и бурых углях исследовались на основе стандартных методик изучения группового состава торфа и бурого угля, фракционирования угля по удельному весу, химической деминерализации угля концентрированными кислотами (HCl и HF).

Групповой состав торфа изучался в проблемной научно-исследовательской лаборатории комплексного использования горючих ископаемых Запад-

ной Сибири ТПУ С.Г. Масловым и В.С. Архиповым путем последовательной экстракции битумов, водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, а также гумусовых кислот (гуминовых и фульвовых кислот) по методике Инсторфа [7].

Разделение угля на фракции разного удельного веса от 1,2 г/см³ до >2 г/см³ с шагом 0,1 г/см³ выполнено в Западно-Сибирском испытательном центре (г. Новокузнецк). В качестве флотационного реагента использовался раствор $ZnCl_2$. Определялся выход фракций, их зольность, макроэлементный состав, содержание тория и других элементов.

Содержание тория и других попутных элементов определялось методом нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории Томского политехнического университета, работающей на базе исследовательского ядерного реактора НИИ ЯФ ТПУ (аналитик А.Ф. Судыко). Контроль осуществлялся параллельным исследованием первичных проб и продуктов их озоления, а также сопоставлением результатов со стандартными образцами сравнения.

Для оценки роли минеральных и сорбированных форм тория проводилась обработка проб угля соляной и плавиковой кислотами. Ступенчатая обработка проб концентрированной HCl и HF позволяет последовательно растворить карбонаты, большую часть силикатов и алюмосиликатов, перевести в раствор ионообменные формы тория, связанного с органическим веществом, не затрагивая при этом металла, находящегося в форме химически устойчивых соединений с органическим веществом.

Основные результаты исследований и их обсуждение

Торий в групповом составе торфа

Распределение тория в групповом составе торфа изучено на примере пяти месторождений верхового и низинного торфа юго-восточной части Западно-Сибирской низменности. Изучены пробы с разной зольностью, степенью разложения и разными условиями образования. Зольность А^d исходных проб торфа и содержание в них тория показаны в табл. 1.

Таблица 1. Содержание тория и зольность исходных проб торфа, бурого и каменного угля

| | Состав пробы | Содержание Th, г/т | A ^d , % |
|-----------------|----------------|-----------------------|--------------------|
| Полуденовское | торф | 0,37 | 1,4 |
| Васюганское-9 | торф | 0,21 | 2,0 |
| Васюганское-11 | торф | 0,44 | 4,3 |
| Березовая Грива | торф | 1,1 | 5,6 |
| Гусевское | торф | 0,32 | 8,3 |
| Латынцевское | бурый уголь | 0,93 | 20,5 |
| Черногорское | каменный уголь | 0,65 | 4,3 |

Таблица 2. Выход тория (мас. %) во фракции группового состава торфа

| | Выход | Содер- | Выход Th | | | |
|-----------------------------|--------------|---------|----------|--|--|--|
| Групповой состав торфа | фракций, | жание | во фрак- | | | |
| | % | Th, r/τ | ции, % | | | |
| Полуденовское месторождение | | | | | | |
| Исходный торф | 100,0 | 0,37 | 100,0 | | | |
| Бензольный битум | 7,5 | <0,01 | <0,1 | | | |
| Водорастворимые и легко- | 38,6 | 0,043 | 4,4 | | | |
| гидролизуемые вещества | | | | | | |
| Гуминовые кислоты | 16,7 | 1,12 | 50,2 | | | |
| Фульвокислоты | 15,2 | 0,302 | 12,3 | | | |
| Нерастворимый остаток | 22,0 | 0,56 | 33,0 | | | |
| Месторожде | ение Васюган | | | | | |
| Исходный торф | 100,0 | 0,21 | 100,0 | | | |
| Бензольный битум | 2,8 | <0,01 | <0,1 | | | |
| Водорастворимые и легко- | 52,5 | 0,016 | 4,0 | | | |
| гидролизуемые вещества | | | | | | |
| Гуминовые кислоты | 12,6 | 0,64 | 38,2 | | | |
| Фульвокислоты | 10,6 | 0,24 | 11,7 | | | |
| Нерастворимый остаток | 21,5 | 0,46 | 46,1 | | | |
| Месторожде | ние Васюган | ское-11 | | | | |
| Исходный торф | 100,0 | 0,44 | 100,0 | | | |
| Бензольный битум | 5,0 | 0,005 | 0,1 | | | |
| Водорастворимые и легко- | 33,0 | 0,066 | 5,0 | | | |
| гидролизуемые вещества | | | | | | |
| Гуминовые кислоты | 33,4 | 0,91 | 69,1 | | | |
| Фульвокислоты | 8,6 | 0,01 | 0,2 | | | |
| Нерастворимый остаток | 20,0 | 0,56 | 25,6 | | | |
| Месторожде | ние Березова | я грива | | | | |
| Исходный торф | 100,0 | 1,1 | 100,0 | | | |
| Бензольный битум | 3,1 | <0,01 | 0,1 | | | |
| Водорастворимые и легко- | 46,0 | 0,18 | 7,5 | | | |
| гидролизуемые вещества | , | • | • | | | |
| Гуминовые кислоты | 15,5 | 3,7 | 52,3 | | | |
| Фульвокислоты | 20,1 | 0,98 | 18,0 | | | |
| Нерастворимый остаток | 15,3 | 1,6 | 22,2 | | | |
| | кдение Гусев | ское | | | | |
| Исходный торф | 100,0 | 0,32 | 100,0 | | | |
| Бензольный битум | 1,7 | 0,017 | 0,1 | | | |
| Водорастворимые и легко- | 40,6 | 0,011 | 1,2 | | | |
| гидролизуемые вещества | / 0 | -, | .,_ | | | |
| Гуминовые кислоты | 26,1 | 0,78 | 70,6 | | | |
| Фульвокислоты | 19,5 | 0,11 | 7,3 | | | |
| Нерастворимый остаток | 12,1 | 0,55 | 20,9 | | | |
| epacibopriiribiri ociatok | 141 | 0,55 | 20,3 | | | |

Отличительной особенностью верховых малозольных торфов является более низкий выход гуминовых веществ (табл. 2), что обусловлено меньшей степенью разложения органической массы. Анализ данных, приведенных в табл. 2 свидетельствует, что основными концентраторами тория в торфе являются гуминовые кислоты и остаточные фракции, состоящие из негидролизуемого 4...5 % НСІ лигнино-целлюлозного остатка и минерального вещества. Доля тория, приходящаяся на остаточную фракцию, изменяется от 20,9 до 46,1 %, а коэффициент накопления его во фракции по отношению к исходному торфу — от 1,3 до 2,1. Наибольший выход металла в эту фракцию характерен для малозольного слаборазложившегося верхового торфа.

В гуминовых веществах — гуминовых (ГК) и фульвокислотах (ФК) сосредоточено от 49,9 % до 77,9 % от общей массы тория в торфе. Наибольший выход металла в эту фракцию характерен для проб низинного хорошо разложившегося торфа с зольностью 5,6...8,3 %.

Гуминовые вещества являются основным концентратором тория в торфе. Его содержание в золе гуминовых кислот достигает 368 г/т, составляя в среднем 136 г/т (табл. 3). Коэффициент концентрации во фракции гуминовых кислот по отношении к торфу изменяется от 2,1 до 3,4. Зольный коэффициент концентрации достигает 21,5. Все это убедительно свидетельствует об избирательном накоплении тория на гуминовых веществах в процессе торфообразования.

Таблица 3. Содержание тория в торфах, золе торфов и в извлеченных из них гуминовых кислотах

| | C | | | | | |
|-----------------|------|------|---------------|---------|-----------------|--|
| Месторождение | Торф | ГК | Зола торфа | Зола ГК | KK ₃ | |
| Полуденовское | 0,37 | 1,12 | 13,1 | 61,1 | 4,7 | |
| Васюганское-9 | 0,21 | 0,64 | 9,7 | 107 | 11,0 | |
| Васюганское-11 | 0,44 | 0,91 | 6,3 | 64,9 | 10,3 | |
| Березовая Грива | 1,10 | 3,70 | 17,1 | 368 | 21,5 | |
| Гусевское | 0,32 | 0,78 | 3,6 | 66,0 | 18,3 | |
| Среднее | 0,49 | 1,43 | 10,0 | 136 | 13,6 | |

Примечание: ΓK — гуминовые кислоты; KK_s — зольный коэффициент концентрации (отношение содержания элемента в золе ΓK к золе исходного торфа)

Во фракцию водорастворимых и легкогидролизуемых веществ выделяется от 1,2 до 7,5 % тория от его суммарного содержания в пробах. В битумах концентрируется незначительная доля металла, не более 0,1 %. Следовательно, в торфе не только концентратором, но и основным носителем тория являются гумусовые кислоты ($\Gamma K + \Phi K$), на которые приходится более половины массы металла в изученных пробах.

Остаточные фракции также являются концентратором тория, но как носитель они имеют второстепенное значение. В составе остаточной фракции торий может присутствовать как в минеральной форме, так и в неминеральной, входя в состав нерастворимых в NaOH гуминов.

Из данных, полученных в ходе эксперимента, можно сделать заключение, что на стадии торфонакопления роль минеральной формы нахождения тория в углях существенно уступает роли органического вещества. В органическом веществе сосредоточено от 50 до 78 % от общей массы тория в изученных пробах торфа.

Следует отметить, что изученный нами торф сформировался в более суровых климатических условиях, чем исходное вещество ископаемых углей. Однако известна общая тенденция возрастания степени разложения торфа, а следовательно, и роли гуминовых веществ в торфяной массе при изменении климатических условий от субарктических к субтропическим. Это позволяет предполагать и возрастание роли органического вещества в накоплении тория в более теплом климате позднего палеозоя и мезозоя по сравнению с современным климатом Сибири.

Торий в групповом составе бурого угля

В изученной пробе бурого угля с гумусовыми кислотами (ГК+ФК) связано 76 % тория, а с остаточным углем – лишь 23,7 % (табл. 4). При этом роль битумов в концентрировании металла ничтожна и составляет лишь 0,3 % от его массы в пробе. Учитывая, что исходная проба имеет достаточно высокую зольность (20,5 %) и низкое содержание металла $(0.93 \, \Gamma/T)$, можно заключить, что и на буроугольной стадии органическое вещество может быть основным концентратором и носителем тория. Эти данные показывают, что торий может быть преимущественно связан с органическим веществом не только в малозольных [1], но и в среднезольных углях. При этом и в торфе и в буром угле торий не просто физически сорбируется на органическом веществе, а образует прочные комплексные соединения. На это указывает незначительный выход тория во фракцию легкогидролизуемых веществ, получаемую при обработке пробы 4...5 % раствором HCl. При такой обработке ионообменные формы металлов переходят в раствор.

Таблица 4. Выход тория во фракции группового состава бурого угля Латынцевского месторождения Канско-Ачинского бассейна

| Групповой состав угля | Выход фракций, % | Содержа- ние Th, г/т | Выход Th во фракции, % |
|------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Исходный уголь | 100,0 | 0,93 | 100,0 |
| Спирто-толуольный экстракт (битум) | 1,0 | <0,01 | 0,3 |
| Гуминовые кислоты | 57,6 | 0,26 | 9,7 |
| Фульвокислоты | 3,4 | 30,4 | 66,3 |
| Остаточный уголь | 38,0 | 0,96 | 23,7 |

Торий в групповом составе каменного угля

Роль гумусовых кислот в концентрировании тория сохраняется вплоть до окончательного их прев-

ращения в нерастворимые в NaOH гуматы. Об этом свидетельствует необычайно высокое его содержание в остаточных гумусовых кислотах, извлеченных из каменного угля марки Д (табл. 5). Выход гуминовых веществ (Γ K+ Φ K) здесь составляет лишь 0,6%, но содержание тория в них достигает 30,8 г/т. Поэтому, несмотря на низкий выход гуминовых веществ, на них приходится 28,5% от суммарного содержания тория в пробе.

Таблица 5. Выход тория во фракции группового состава угля марки Д Черногорского месторождения Минусинского бассейна

| Групповой состав угля | Выход фракций, % | Содержа- ние Th, г/т | Выход Th во фракции, % |
|------------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Исходный уголь | 100,0 | 0,65 | 100,0 |
| Спирто-толуольный экстракт (битум) | 4,7 | 0,018 | 0,1 |
| Гуминовые и фульвокислоты | 0,6 | 30,8 | 28,5 |
| Остаточный уголь | 94,7 | 0,49 | 71,4 |

Таким образом, полученные нами данные по распределению тория в групповом составе торфов и углей показывают, что гуминовые вещества являются его основным концентратором и носителем вплоть до полного их исчезновения в связи с конденсацией и вхождением в структуру угля.

Дальнейшая история преобразования органического вещества сопровождается потерей активных функциональных групп, высвобождением связанных с ними металлов и формированием самостоятельных минеральных фаз. Изучение форм нахождения тория в каменных углях затруднено малыми размерами минеральных фаз, сложностью их выделения из угольной матрицы и невозможностью объективной количественной оценки доли органических комплексов в его накоплении. Для решения этой задачи используются различные преимущественно косвенные методы и методы электронной микроскопии.

Торий в продуктах химической деминерализации угля

Для приближенной оценки форм нахождения тория в каменном угле проведена ступенчатая деминерализация проб углей марки Д, К и ОС (табл. 6).

Содержание тория в исследованных пробах изменяется от 1,1 до 11,5 г/т, следовательно, они представляют угли с нижекларковыми, кларковыми и надкларковыми уровнями его накопления.

В первом случае обработка относительно малозольного бедного торием угля марки К концентрированными HCl и HF не привела к выщелачиванию этого металла вместе с другими золообразующими компонентами и в остаточном малозольном продукте (A^d=0,4 %) его содержание превысило 300 г/т золы. Это свидетельствует о том, что торий в данной пробе содержится в устойчивых к воздействию сильных кислот соединениях. Такими соединениями могут быть фосфаты редких земель и иттрия и циркон, установленные при электронно-микроскопическом изучении золы остаточной фракции, а также металлоорганические комплексы.

Во втором случае, уголь пласта ХХХнп (марка Д) при обработке его концентрированной HCl потерял около 40 % от массы содержавшегося в нем тория. В солянокислом экстракте содержание тория достигло 32 г/т сухой массы. Последующая обработка пробы угля плавиковой кислотой не привела к переходу металла в раствор. Содержание тория в золе деминерализованного угля при зольности остаточной фракции около 1 % составило 136 г/т. Значительное его выщелачивание из угля при обработке проб концентрированной НСІ может быть связано с нахождением Th в карбонатах редких земель, в сорбированном виде в органическом и минеральном веществе, а также в хелатной форме в составе органических комплексов. Последнее согласуется со значительной ролью остаточных гуминовых кислот в его концентрировании в углях этой марки (табл. 5).

Таблица 6. Распределение тория в продуктах ступенчатой деминерализации угля

| | Содержание Th, г/т | | | |
|--|-----------------------------|----------------------|--------------------------|--|
| Характеристика продукта | Пласт ХХХнп (марка Д) | Пласт I (марка K) | Пласт IV-V (марка ОС) | |
| Исходный уголь | 2,7 | 1,1 | 11,5 | |
| Зола исходного угля | 16,2 | 9,6 | 53,9 | |
| Уголь после обработки HCl _{конц.} | 1,6 | 1,2 | 10,1 | |
| Зола остаточного угля после обработки HCl _{конц.} | 10 | 12 | 51,7 | |
| Остаток после выпаривания НСІ | 32 | 1,6 | 32,9 | |
| Уголь после обработки HF | 1,4 | 1,3 | 11,7 | |
| Зола остаточного угля после обработки НF _{конц.} | 136 | 304 | 641 | |
| Остаток после выпаривания HF | 3,3 | нет данных | 2,7 | |

Обработка угля марки ОС (пласт IV–V) концентрированной НСІ обусловила извлечение лишь 8 % тория, а последующая обработка НF — еще 3 %. Незначительный выход металла объясняется нахождением тория в кислотоустойчивых минералах (фосфатах редких земель, цирконе) и, отчасти, возможно, в металлоорганических комплексах.

Многоступенчатое выщелачивание угля 5 % раствором соляной кислоты не привело к скольконибудь заметному переходу металла в раствор, что свидетельствует о незначительной роли сорбированных форм и карбонатных минералов в концентрировании тория.

Электронно-микроскопические исследования подтверждают эти выводы. В золе деминерализованного угля установлены многочисленные фосфаты редкоземельных элементов: монацит, ксенотим, крандаллит и другие. И хотя использованная методика исследования не позволила выявить факт нахождения тория в акцессорных фосфатах редкозе-

мельных элементов из-за недостаточной чувствительности анализа, но наличие значимой корреляции с лантаноидами позволяет считать редкоземельные фосфаты основным носителем и концентратором тория в изученных каменных углях. Эти данные согласуются с результатами изучения каменных углей США [3, 8].

Торий в плотностных фракциях угля

Обоснование преимущественно минеральной формы нахождения тория в каменных углях требует объяснения фактов отчетливого обогащения торием золы малозольных углей и золы легких фракций угля (табл. 7). Анализ плотностных фракций обычно используется для обоснования связи элемента с органическим или минеральным веществом угля [9]. Его накопление в легких фракциях рассматривается как указание на связь с органическим веществом, а в тяжелых — с минеральным.

Отчетливо видно, что золы легких фракций угля существенно обогащены металлом на фоне золы тяжелых фракций. Содержание тория в золе легких фракций во всех без исключения пробах значительно, в 2...4 раза, выше, чем в золе тяжелых. Это указывает на избирательное накопление тория на органическом веществе угля. Расчеты показывают, что легкие фракции (<1,5 г/см³) содержат от 10 до 93 % от массы тория в угле. При этом максимум приходится на бедные торием зольные низкозрелые бурые угли марки Б1 и низкозольные угли марки К, а минимум – на высокозольные угли марки ОС. Приведенные в таблице данные указывают на отсутствие зависимости содержания элемента во фракциях от марочного состава угля. Вероятно, основным фактором распределения тория между минеральным и органическим веществом угля следует считать фациальные условия угленакопления. В углях, формировавшихся в условиях более активного гидродинамического режима за счет низинных торфяников, значительная часть тория накапливалась в кластогенных минералах, а в углях, образовавшихся в условиях застойных озерно-болотных фаций и фаций верховых болот – в органическом веществе.

Приуроченность тория к легким фракциям угля и одновременно преимущественно минеральная форма его нахождения в каменном угле не противоречат друг другу, а отражают эволюцию изменения форм концентрирования тория. На ранних этапах углеобразования основная масса тория в низкосреднезольных торфах накапливалась в гуминовых веществах, в связи с чем приуроченность основного количества тория к органической массе угля вполне естественна. В процессе созревания угля происходило высвобождение тория из органической массы. Соответственно, изменялась и его форма нахождения, но из-за его низкой миграционной способности формирование торийсодержащих минералов происходило непосредственно на месте. Малые размеры минералов и их нахождение в порах и мик-

Таблица 7. Распределение тория в продуктах фракционирования угля

| Удельный вес, | Выход фракции, | A ^d , % | | ние тория, г/т | Выход Th во фрак |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------|
| Γ/CM ³ | % | , | в угле | в золе угля | цию, % |
| | Мар | ка 1Б (пласт Втор | оой Талду-Дюргунско | ого месторождения) | |
| <1,2 | 82,99 | 10,7 | 0,7 | 6,5 | 68,9 |
| 1,21,3 | 11,86 | 13,7 | 1,4 | 10,2 | 19,7 |
| 1,31,4 | 1,24 | 32,8 | 2,2 | 6,7 | 3,2 |
| 1,41,5 | 0,60 | 38,0 | 1,7 | 4,5 | 1,2 |
| 1,51,6 | 0,06 | 36,5 | 1,8 | 4,9 | 0,1 |
| 1,61,7 | 0,16 | 43,3 | 1,5 | 3,5 | 0,3 |
| 1,71,8 | 0,44 | 65,7 | 2,2 | 3,4 | 1,1 |
| >1,8 | 2,67 | 79,2 | 1,7 | 2,2 | 5,4 |
| . 1/0 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | , | кого месторождения) | 57. |
| <1,3 | 23,25 | 3,88 | 0,62 | 19,3 | 10,0 |
| 1,31,4 | 42,00 | 8,48 | 1,1 | 12,1 | 32,0 |
| 1,41,5 | 13,25 | 16,61 | 1,9 | 11,5 | 17,5 |
| 1,41,5 | 3,50 | 26,43 | 2,0 | 10,1 | 4,9 |
| 1,61,7 | 4,25 | 27,50 | 2,4 | 9,7 | 7,1 |
| 1,71,8 | 1,00 | 29,97 | 2,2 | | 1,5 |
| | 9,50 | | 2,7 | 7,2 | |
| 1,82,0 >2,0 | 3,25 | 48,98 88,17 | 4,1 | 7,1 5,1 | 17,8 9,2 |
| , 270 | • | | Е-10 Осиновского ме | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 3,2 |
| Z1 2 | | 3,53 | | | 25.5 |
| <1,2 1,21,3 | 75,00 2,90 | 9,20 | 1,1 2,6 | 31,2 28,3 | 35,5 3,2 |
| 1,21,5 | 1,00 | 27,08 | 3,6 | 13,3 | 1,5 |
| 1,51,8 | | | | | |
| >1,51,6 | 1,20 9,80 | 48,68 83,27 | 10,0 13,0 | 20,5 15,6 | 5,1 54,7 |
| ×1,0 | 9,00 | | | 1 | 34,/ |
| | 1 | <u> </u> | г I Сибиргинского ме | | |
| 1,21,3 | 96,06 | 2,81 | 1,1 | 41,5 | 78,0 |
| 1,31,4 | 0,48 | 11,90 | 1,6 | 19,3 | 0,6 |
| 1,41,5 | 0,38 | 17,33 | 2,1 | 16,0 | 0,6 |
| 1,51,6 | 0,20 | 33,42 | 5,7 | 15,8 | 0,8 |
| 1,61,7 | 0,38 | 48,01 | 7,2 | 12,9 | 2,0 |
| 1,71,8 | 2,24 | 48,70 | 10,0 | 19,6 | 16,5 |
| >1,8 | 0,26 | 54,51 | 7,9 | 13,6 | 1,5 |
| | N | Iарка ОС (пласт I | IV-V Ольжерасского | месторождения) | |
| <1,3 | 32,8 | 4,6 | 1,6 | 35,0 | 9,7 |
| 1,31,4 | 21,9 | 10,1 | 2,8 | 24,0 | 11,3 |
| 1,41,5 | 9,4 | 20,0 | 5,1 | 20,0 | 8,8 |
| 1,51,6 | 6,1 | 29,0 | 7,2 | 27,0 | 8,1 |
| 1,61,8 | 9,0 | 40,9 | 9,6 | 14,0 | 15,9 |
| >1,8 | 20,9 | 78,3 | 12,0 | 12,0 | 46,2 |
| | | Марка ОС (плас | т XI Ольжерасского м | есторождения) | |
| 1,21,3 | 26,65 | 6,78 | 1,9 | 28,7 | 5,9 |
| 1,31,4 | 4,60 | 22,57 | 5,8 | 17,6 | 3,1 |
| 1,41,5 | 3,78 | 24,68 | 3,0 | 15,2 | 1,3 |
| 1,51,6 | 2,62 | 29,94 | 4,9 | 13,5 | 1,5 |
| 1,61,7 | 1,71 | 42,31 | 9,1 | 15,7 | 1,8 |
| 1,71,8 | 7,93 | 50,76 | 9,1 | 17,1 | 8,3 |
| 1,81,9 | 8,80 | 61,05 | 10,7 | 12,3 | 10,9 |
| 1,92,0 | 3,93 | 65,98 | 13,9 | 16,1 | 6,3 |
| >2,0 | 39,98 | 76,09 | 13,2 | 17,5 | 60,9 |
| | | Марка Т (пласт | II Араличевского ме | сторождения) | |
| 1,31,4 | 50,0 | 6,5 | 3,1 | 47,7 | 32,2 |
| 1,41,5 | 20,2 | 13,5 | 5,3 | 39,3 | 22,2 |
| 1,51,6 | 11,9 | 19,3 | 6,9 | 35,8 | 17,0 |
| 1,61,7 | 5,95 | 30,3 | 8,6 | 28,4 | 10,6 |
| 1,71,8 | 2,40 | 36,1 | 11,0 | 30,5 | 5,5 |
| 1,81,9 | 3,60 | 42,5 | 9,4 | 22,1 | 7,0 |
| >1,9 | 5,95 | 43,4 | 4,4 | 10,1 | 5,4 |
| | | | | | |

ротрещинах не позволяют отделить их от органической массы в процессе традиционного гравитационного разделения угля на фракции.

Результаты корреляционного анализа

В целом для тория в углях характерна высокая значимая положительная корреляционная связь с зольностью. Для золы угля отмечается либо слабо выраженная отрицательная связь тория с зольностью [10], либо отсутствие значимых связей [11]. Первое указывает на преимущественное его накопление в органическом веществе, а второе — на сопоставимую роль органического и минерального вещества в его концентрировании.

Такой характер связей позволяет предположить, что накопление тория в органическом веществе происходило в значительной степени благодаря разложению в агрессивной среде торфяника кластогенного материала. В процессе разложения минералов более подвижные в кислой среде золообразующие элементы выносились за пределы залежи, либо были использованы растениями торфообразователями, а элементы-гидролизаты как малоподвижные в кислой среде накапливались. Процесс миграции элементов происходил и на стадии диагенеза и катагенеза, о чем свидетельствует формирование поздних карбонатных и кремнистых конкреций, микропрожилков карбонатов, сидеритовых кластических даек и т.п. Этим можно объяснить приуроченность повышенных содержаний тория в золе преимущественно к среднезольным углям. В малозольных углях недостаточно исходного минерального вещества для накопления высоких концентраций тория, а в высокозольных из-за повышенной щелочности снижается интенсивность разрушения кластогенного материала. Заметим, что этот механизм не исключает поступления то-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кизильштейн Л.Я., Левченко С.В. Геохимия тория в углях: Экологический аспект // Геохимия. — 1995. — № 6. — С. 874—880.
- 2. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.
- 3. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. −1981. −№ 81−99. −322 p.
- Queral X, Fernandez-Turiel J.L., Lopez-Soler A. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station // Fuel. −1995. −V. 74. −№ 3. −P. 331–343.
- Рязанов И.В., Капатурин Г.Г. Сравнительно-геохимический анализ редкометальной минерализации двух угольных пластов воркутинской серии // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. — Сб. 8. — Сыктывкар: Коми книжн. изд-во, 1976. — С. 409—416.
- 6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л: Наука, 1985. 239 с.

рия в торфяник в растворенном состоянии или в виде коллоидов с поверхностными и грунтовыми водами. Возможность аквагенного поступление элемента в угольный пласт подтверждается наличием на территории Западно-Сибирской плиты низкозольных торфов с содержанием в золе до 300 г/т тория при отсутствии иных источников его поступления в торфяник. Аномальная ториеносность может быть связана с наличием в подстилающих отложениях мел-палеогенового возраста циркон-ильменитовых и монацитовых россыпей [12].

По данным кластерного анализа, торий наиболее близок к танталу, легким и средним лантаноидам, алюминию, рубидию, иттрию, что позволяет предполагать его накопление помимо фосфатов также в силикатах и алюмосиликатах (слюдах и каолините). Однако последние, судя по результатам ступенчатой деминерализации угля, имеют подчиненное значение.

Выводы

Проведенные исследования показали, что торий в низко-среднезольных углях Центральной Сибири на ранних стадиях углеобразовательного процесса концентрируется преимущественно в органическом веществе. Концентратором и носителем тория в торфе и буром угле являются гумусовые кислоты. В процессе углефикации происходит изменение формы нахождения тория с образованием его собственных минеральных фаз. Основными минералами-концентраторами тория в каменных углях являются редкоземельные фосфаты и другие акцессорные минералы.

Авторы благодарны С.Г. Маслову и В.С. Архипову за помощь в исследовании группового состава угля и торфа, в проведении химической деминерализации угля, за ценные советы и рекомендации.

- 7. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. 320 с.
- Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R. et. al. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium coal samples // Energy Fuels. – 1990. – V. 4. – № 6. – P. 755–767.
- 9. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
- 10. Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 2000. 248 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Кяргин В.В., Булатов А.А., Дубовик Н.Е. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: Изд-во СО РАН Филиал "ГЕО", 2003. 348 с.
- 12. Рихванов Л.П., Кропанин С.С., Бабенко С.А. и др. Цирконильменитовые россыпные месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. — Кемерово: ООО "Сарс", 2001. — 214 с.